

特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 08 JUL 2004

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 H1020222PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/03500	国際出願日 (日.月.年) 24.03.2003	優先日 (日.月.年) 26.03.2002
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ H01L31/04, H01L21/368		
出願人(氏名又は名称) 本田技研工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>5</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 14.10.2003	国際予備審査報告を作成した日 18.06.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 浜田 聖司	2K 9207
電話番号 03-3581-1101 内線 3253		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1, 3-6 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 2, 2/1, 7 ページ、 11.03.2004 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 2-4, 6, 8, 10 項、 11.03.2004 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-4 ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 1, 5, 7, 9 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	2-4, 6, 8, 10	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	2-4, 6, 8, 10	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	2-4, 6, 8, 10	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

- 文献1: Huang et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 69 (2001) 131-137,
"Study of Cd-free buffer layers using $\text{In}_2(\text{OH})_2\text{S}_2$ on CIGS solar cells"
- 文献2: Bayon et al, Journal of Electrochemical Society, vol.145, No.8, August 1998, 2775-2779,
"Preparation of Indium Hydroxy Sulfide $\text{In}_2(\text{OH})_2\text{S}_2$ Thin Films by Chemical Bath Deposition"
- 文献3: Hariskos et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 41/42 (1996) 345-353,
"A novel cadmium free buffer layer for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ based solar cells"
- 文献4: Nakada et al, IEEE Transactions on electron devices, vol.46, No.10, October 1999, 2093-2097,
"High-efficiency Cadmium-free $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells with chemically deposited ZnS buffer layers"
- 文献5: Hashimoto et al, Solar Energy Materials and Solar Cells 50 (1998) 71-77,
"Chemical bath deposition of CdS buffer layer for CIGS solar cells"
- 文献6: EP 837511 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)
1998.04.22
- 文献7: JP 7-240385 A (株式会社荏原製作所)
1995.09.12

1. CBD法によりバッファ層を形成する際に、水溶液の温度またはpHを請求の範囲2および4のようなプロフィールで制御するような例は、上記各引用例には開示されていない。
2. また、微粒子から構成されるバッファ層について、粒子サイズまたはpHを請求の範囲2および4のような構造で堆積した例は、上記各引用例には開示されていない。

のバラツキを生じやすいものになっている。

また、従来、CIGS薄膜による光吸収層に対する良好なヘテロ接合を得るために、CBD法によってInS系(InS, InO, InOH)のバッファ層を形成するようにして、組成の均一性および再現性の改善を図るようにしたものが開発されている(Solar Energy Materials & Solar Cells 69 2001 131-137の文献参照)。

このように、CIGS薄膜による光吸収層に対する良好なヘテロ接合を得るために、CBD法によってInS系のバッファ層を形成するのでは、一般的にInSはバンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいので、太陽電池としてJsc特性の点で不利になってしまうという問題がある。

発明の開示

本発明は、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法にあって、光吸収層を水溶液に浸してCBD法によるバッファ層を形成するに際して、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいInS系材料を用いても、InSの微粒子が堆積した構造によって光の透過率を良くすることができるようになるべく、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにしている。

そして、その際、特に本発明では、第1の設定時間のあいだその水溶液を第1の温度に保持する第1の工程と、第2の設定時間のあいだその水溶液を第1の温度よりも高い第2の温度に上昇させる第2の工程と、第3の設定時間のあいだその水溶液を第2の温度に保持させる第3の工程とをとることにより、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしている。

そして、その際、特に本発明では、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしている。

また、本発明は、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池に

あって、バッファ層がn型半導体材料の微粒子の堆積層からなバッファ層を設けるようにしている。

そして、その際、特に本発明では、n型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造のバッファ層を設けるようにしている。

また、その際、特に本発明では、n型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、下側ほどpHの低い層が形成され、上側ほどpHの高い層が形成されている構造のバッファ層を設けるようにしている。

図面の簡単な説明

第1図は、一般的な個合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示す正断面

の形成過程でのプラズマダメージをバッファ層 6 との接合界面に到達させないようにするためにはバッファ層 6 の膜厚を大きくする必要がある。しかし、その際、InS リッチな膜を厚くすることは、InS がバンドギャップが小さい特性を有しているために光の透過率が悪くなるので得策ではない。そのため、水溶液をアルカリ側に調整したとき形成される $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ リッチな膜質はバンドギャップが大きくなるとともに、透明導電膜としても使用されることから、透明電極 7 の形成過程でのプラズマダメージの影響を受けることがないように比較的膜厚を大きくしても、光の透過率を低下させることなく透明電極 7 との整合性が良くなる。

産業上の利用可能性

このように、本発明によれば、裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法にあって、バッファ層を形成するに際して、CBD 法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにし、その場合、特に、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしたもので、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくい InS 系材料を用いても光の透過率が良く、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性が良いバッファ層を形成することができるようになる。

また、本発明によれば、裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなるバッファ層を設け、その際、特に、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造のバッファ層、または下側ほど pH の低い層が形成され、上側ほど pH の高い層が形成されている構造のバッファ層を設けるようにしたもので、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくい InS 系材料によるバッファ層を用いても光の透過率が良くなり、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性を良くすることができるようになる。

請 求 の 範 囲

- 1 (削除)
- 2 (補正後) 裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させてバッファ層を形成する際に、第1の設定時間のあいだその水溶液を第1の温度に保持する第1の工程と、第2の設定時間のあいだその水溶液を第1の温度よりも高い第2の温度に上昇させる第2の工程と、第3の設定時間のあいだその水溶液を第2の温度に保持させる第3の工程とをとるようにしたことを特徴とする化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 3 (補正後) 第1の工程ないし第3の工程のあいだ水溶液を攪拌するようにしたことを特徴とする請求項2の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 4 (補正後) 裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させてバッファ層を形成する際に、その水溶液のpHを低から高に変化させながら内部で膜質の異なるバッファ層を形成させるようにしたことを特徴とする化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 5 (削除)
- 6 (補正後) 第3の工程のあいだ水溶液のpHが高くなるように調整することを特徴とする請求項2の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 7 (削除)

8 (補正後) 裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池において、バッファ層が n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造を有していることを特徴とする化合物薄膜太陽電池。

9 (削除)

10 (補正後) 裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池において、バッファ層が n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、バッファ層の下側ほど p H の低い層が形成され、その上側ほど p H の高い層が形成されていることを特徴とする化合物薄膜太陽電池。